PAT-NO:

JP402217399A

DOCUMENT-IDENTIFIER:

JP 02217399 A

TITLE:

THIN FILM-PRODUCING DEVICE AND

PRODUCTION OF PART

MATERIAL COVERED WITH THIN FILM OF

DIAMONDS

PUBN-DATE:

August 30, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NISO, KEISUKE KAZAHAYA, TOMIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

N/A

APPL-NO:

JP01037884

APPL-DATE:

February 17, 1989

INT-CL (IPC): C30B029/04, C23C016/26, C23C016/50

US-CL-CURRENT: 118/723

### ABSTRACT:

PURPOSE: To make possible to stably form thin film having excellent. uniformity of film thickness and quality of film in excellent reproducibility by adhering gas obtained by exciting raw material gas

containing carbon source

gas to part material to be formed of thin film on cathode.

CONSTITUTION: The subject thin film-producing device forming diamond film and/or diamond-like carbon film has counter electrode

composed of an anode 1 and a cathode 2. Then, raw material gas supplied into the device is made to plasma and the plasma particle is accelerated by electric field. On the other hand, as plural acicular electrodes 1' are planted in the anode 1 constructing the counter electrode, setting of length is possible with each acicular electrode 1'. And, setting of the acicular electrode 1' is also possible. Raw material gas containing carbon source gas is excited by said thin film-producing device and resultant gas is brought into contact with a part material to be formed of thin film on the cathode to form film of diamonds on the part material to be formed of thin film.

COPYRIGHT: (C) 1990, JPO&Japio

# 19日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

# @ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-217399

Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成2年(1990)8月30日

出光石油化学株式会

C 30 B 29/04 C 23 C 16/26 16/50

8518-4G 8722-4K 8722-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

❷発明の名称

薄膜製造装置およびダイヤモンド類薄膜被覆部材の製造方法

②特 類 平1-37884

②出 願 平1(1989)2月17日

⑫発 明 者 二 宗

啓 介 千葉県君津郡神

千葉県君津郡袖ケ浦町上泉1660番地

⑦ 発明者 風早

富雄

千葉県君津郡袖ケ浦町上泉1660番地 出光石油化学株式会

社内

社内

⑪出 願 人 出光石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

四代 理 人 弁理士 福村 直樹

明 雌 世

1. 発明の名称

苺膜製造装置および

ダイヤモンド類薄膜被覆部材の製造方法 2. 特許額求の範囲

- (1) 対向電極を有するプラズマCVD姿盤において、複数の針状電極を植設してなる隔極を備えることを特徴とする顔膜製造姿数。
- (2) 削記針状電極の取付け長さが調節可能である請求項1記載の薄膜製造装置。
- (3) 請求項1または請求項2記載の薄膜製造装置により炭素額ガスを含有する原料ガスを励起して得られるガスを、陰極上の薄膜被形成部材に接触させて、前記薄膜被形成部材にダイヤモンド膜および/またはダイヤモンド状炭素膜を形成することを特徴とするダイヤモンド類薄膜被覆部材の製造方法。
- 3 . 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は薄膜製造装置およびダイヤモンド類様

【従来技術および発明が解決しようとする課題】 たとえば金属薄膜、セラミック薄膜、ダイヤモンド類薄膜等の各種の薄膜の製造方法の一つとして、プラズマC V D 法が知られている。

このプラズマCVD法においては、たとえば第 6 図に示すような薄膜製造装置が、従来より一般 に使用されている。 96図に示す薄膜製造装置は、平行平板電極からなる隔極 a および陰極 b 、電源 c (例えば高周被電源)を輸え、装置内に供給される原料ガスを電極間で放電分解して、陰極 b 上に載置した薄膜を形成部材 d 上に薄膜を成膜するものである。

また、平行平板電板間においては、電界の方向が一様であるので、薄膜被形成部材 d の薄膜被形成部材 d の薄膜被形成部材 d の薄膜 被形成面が電界と平行になるのにしたがって、膜の堆積が生じにくくなるという問題もある。

気絶縁性および固体調帯性などに優れていること から、たとえば切削工具類、光学機器、電子材料 などの各種分野における基材の被環膜に利用され つつある。

ところで、ダイヤモンド類の態段を被覆してなるダイヤモンド類態膜被環部材が所期の性能を発揮するためには、たとえば曲面を有するレンズ等の態膜被形成部材の表面に均一な厚みと膜質を有するダイヤモンド類節膜を形成することが必要となる。

しかしながら、前述の従来の薄膜製造装置を使用して、ダイヤモンド類薄膜被類部材を製造すると、薄膜被形成部材が複雑な形状を有するものである場合に、この薄膜被形成部材上に膜序および膜質の均一なダイヤモンド類薄膜を成膜することは困難である。

したがって、 部膜被形成部材上に膜厚および膜 質の均一なダイヤモンド部膜および/またはダイ ヤモンド状炭素糖膜を備えたダイヤモンド類態膜 被視部材を、良好な再現性の下に効率良く得るこ これらの問題は、特に確膜被形成部材が起伏や 曲面を有する複雑な形状のものであるときに、特 に深刻な問期となる。

したがって、薄膜被形成部材の形状にかかわらず、良好な再現性の下に膜厚および膜質の均一性に優れた薄膜を安定に成膜可能な薄膜製造装置が 切まれている。

請求項1および請求項2の発明は前記の事情に 基いて、なされたものである。

請求項1の発明の目的は、薄膜被形成部材の形状にかかわらず、良好な再現性の下に、膜厚および膜質の均一性に優れた薄膜を安定に成膜可能な薄膜数置を提供することにあり、請求項2の発明の目的は、さらに薄膜被形成部材の形状が変化した場合においても、電極の一部を調節することにより均一性に優れた薄膜を安定に成膜可能な糠膜製造装置を提供することにある。

一方、ダイヤモンドおよび/またはダイヤモンド状炭素 (この四者をダイヤモンド類と始称することがある。) は硬度、耐摩耗性、熱伝導性、質

とのできるダイヤモンド類様既被複部材の製造方法が望まれている。

請求項3の免明は前記の事情に基いて、なされ たものである。

# [課題を解決するための手段]

前記録題を解決するために本発明者らが観意検討を重ねた結果、特定の関係を備える種膜製造装置は、種膜被形成部材の形状にかかわらず、良好な再現性の下に膜厚および膜質の均一性に優れた健膜を安定に成膜可能であること、

およびこの特定の前限製造装置を使用すると、

静殿被形成部材が、たとえば厚みの一様でないも
のであったり、起伏や曲面を有する複雑な形状の

静殿被形成面を備えるものであっても、膜厚および膜質の均一性に優れたダイヤモンド

が火またはダイヤモンド状

大まなはダイヤモンド状

大きないできることを見い出して、本
発明に到速した。

請求項1の発明の構成は、対向電極を有するブラズマCVD装置において、複数の針状電極を植設してなる関極を備えることを特徴とする薄膜製造装置であり、

請求項2の発明の構成は、前記針状電極の取付 け長さが調節可能である請求項1記載の薄膜製造 変質であり、

請求項3の発明の構成は、請求項1または請求 項2記載の郵限製造装置により炭素駅ガスを含有 する原料ガスを励起して得られるガスを、陰極上 の確膜複形成部材に接触させて、前記部膜被形成

籍膜被形成面上10には、膜厚および膜質の均一性 に優れた籐膜が形成される。

前記陽極を構成する針状電極は、たとえば絹、 アルミニウム、白金、タングステン等の金属およびこれらの合金、あるいは導電性セラミックなど の基常性材料により形成することができる。

前記針状電極の形状は長軸を有するものであればよく、たとえば板状、棒状および柱状等のいずれの形状であってもよい。また、各針状電極の長さは同一であってもよいし、相違していてもよい。なお、針状電極は、その先端が丸みを有するものであることが舒ましい。

さらに、前記関極は、たとえば第1図に示したように、導電性材料からなる基板20の全体にわたって複数の前記針状電極1、を取り付けてなるものであってもよいし、あるいは第2図に示したように、平板電極30の一部に複数の前記針状電極1、を取り付けてなるものであってもよい。

基板20または平板電板30に針状電板1 ′を取り 付ける手段としては、たとえば第1図に示すよう 部材にダイヤモンド限および/またはダイヤモンド状皮素膜を形成することを特徴とするダイヤモンド類群膜被関部材の製造方法である。

請求項1に記載の薄膜製造装置は、たとえば第1回に示すように、陽極1および陰極2で構成される対向電極を備える。したがって、装置内に供給される原料ガスは電極間でプラズマ化し、プラズマ粒子は電界により加速される。一方、対向電極を構成する陽極1は、複数の針状電極1、を植設してなるので、針状電極1、毎に長さの設定も可能である。しかも、針状電極1、の数の設定も可能である。

したがって、陰極2上に載置する薄膜被形成部材3の薄膜被形成面10の形状に応じて、各針状電極1 の長さを設定するとともに、針状電極1 の数の改定を行なうことにより、薄膜被形成面10と各針状電極1 の先端との間隔(第1 図中、2で示す。)を均一化することが可能であり、薄膜被形成部材3の厚みが一様でなかったり、薄膜被形成面10が起伏や曲面を有するものであっても、

に螺子等の取付具40を使用してもよい。

また、請求項2に記載の移設製造としては、たとえば第3回に示すように、基板20または平板電板30に針状電板保持部50を形成したものがある。

悲板20または平板電極30に、針状電極保持部50 を形成すれば、針状電極保持部50に挿入する針状 電極1 \*の挿入長さを調節することにより、使用 に供される針状電極1 \*の長さにかかわらず、針 状電極1 \*の先端と薄膜被形成面との間隔を適宜 に関節することが可能になるので、効果的である。

針状電極 1 ′の数は、薄膜被形成部材の薄膜被 形成面の形状に応じて適宜に設定すればよい。

前記閣権に対向して設置されるとともに、移股被形成部材が載置される前記陰極は、前記閣極を 形成する非世性材料と同一の導世性材料により形成してもよいし、前記閣極を形成する専電性材料 とは異なる導電性材料により形成してもよい。

いずれにせよ、前記機権は平板電極により形成 することができる。 請求項1に記載の薄膜製造装置における電割には、従来よりプラズマCVD装置の電割に使用されているものをいずれも舒適に使用することが可能であり、具体的には、高周被電割、交流電割などを挙げることができる。

以上の構成からなる請求項1に記載の構設製造 装置においては、針状電極の長さを適宜に設定す ることが可能であるとともに、植設する針状電極 の本数を適宜に設定することが可能であり、薄膜 被形成部材の形状にかかわらず、前記薄膜被形成 部材の薄膜被形成面上に、たとえば金属薄膜、セ ラミック薄膜、ダイヤモンド類薄膜などの各種醇 膜を、関厚および膜質の均一化を達成しつつ良好 な再現性の下に成解することができる。

また、請求項2に記載の薄膜製造装置においては、一つの陽極によって、針状電極の取付け長さが調節可能に構成されているので、種々の形状の薄膜被形成部材に膜厚および膜質の均一化した成膜を達成することができる。

次に、請求項3に記載のダイヤモンド類彦膜被

も炭素原子と水素原子とを含むガスが好ましく、 炭素原子と水素原子と酸素原子とを含むガスは特 に好ましい。

具体的には、前記原料ガスとして、たとえば炭素製ガスと水素ガスとの混合ガスを挙げることができる。

また、所望により、前記原料ガスとともに、不 活性ガス等のキャリヤーガスを用いることもできる。

前記 炭素源ガスとしては、各種炭化水素、合酸素化合物、含塑素化合物等のガスを使用することができる。

皮化木楽化合物としては、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン等のパラフィン系皮化木 素:エチレン、プロピレン、ブチレン等のオレフィン系皮化木業:アセチレン、アリレン等のア セチレン系皮化木業:ブタジエン等のジオレフィ ン系皮化木素:シクロプロパン、シクロブタン、 シクロペンタン、シクロヘキサン等の胎環式皮化 木素:シクロブタジエン、ペンゼン、トルエン、 覆部材の製造方法について詳述する。

請求項3に記載のダイヤモンド類節競被覆部材の製造方法においては、請求項1または請求項2 に記載の薄膜製造装置を使用する。請求項1また は請求項2に記載の薄膜製造装置によると、前途 の通り、薄膜被形成部材の形状にかかわらず、薄 膜被形成部材における薄膜被形成面上に膜厚およ び膜質の均一性に優れた薄膜が形成される。

したがって、炭素観ガスを含有する原料ガスを用いて、この原料ガスを請求項1または請求項2 記載の薄膜製造装置内に供給すれば、原料ガス中の炭素観ガスは電極間で励起されてブラズマ化し、電界により加速されたブラズマ粒子が陰極上の薄膜被形成部材における薄膜被形成面上に均一に堆積して、膜厚および皮質の均一性に優れたダイヤモンド薄膜および/またはダイヤモンド状炭素薄膜で被覆されたダイヤモンド類薄膜被覆部材が得られる。

使用に供される前記原料ガスは、少なくとも皮 素額ガスを含有するものであればよく、少なくと

キシレン、ナフタレン等の芳香族炭化水素; 塩化メチル、臭化メチル、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素などを挙げることができる。

含酸素化合物としては、例えばアセトン、ジェ チルケトン、ベンゾフェノン等のケトン類:メタ ノール、エタノール、プロパノール、ブタノール 等のアルコール類;メチルエーテル、エチルエー テル、エチルメチルエーテル、メチルプロピル エーテル、エチルプロピルエーテル、フェノール エーテル、アセタール、農式エーテル(ジオキサ ン、エチレンオキシド等)のエーテル刻:アセト ン、ピナコリン、メチルオキシド、芳香族ケトン (アセトフェノン、ペンゾフェノン等)、ジケト ン、環式ケトン等のケトン類;ホルムアルデヒ ド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベン ズアルデヒド等のアルデヒド類;ギ酸、酢酸、ブ ロピオン酸、コハク酸、酪酸、シュウ酸、潤石 **餓、ステアリン酸等の有機酸類;酢酸メチル、酢** 酸エチル等の酸エステル類;エチレングリコー

ル、 ジエチレングリコール 等の二 価アルコール 類:一般化炭素、二酸化炭素等を挙げることがで きる。

含窒素化合物としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミンなどのアミン類等を挙げる ことができる。

また、前記炭素製ガスとして、単体ではないが、消防法に規定される第4類危険物:ガソリンなどの第1石袖類、ケロシン、テレビン袖、しょう脳袖、松根袖などの第2石袖類、垂袖などの第3石袖類、ギヤー袖、シリンダー袖などの第4石袖類などのガスをも使用することができる。また前記各種の炭素化合物を黏合して使用することもできる。

これらの炭素額ガスの中でも、常温で気体また は蒸気圧の高いメタン、エタン、プロパン等のパ ラフィン系炭化水素: あるいはアセトン、ペンゾ フェノン等のケトン類、メタノール、エタノール 等のアルコール類、一酸化炭素、二酸化炭素ガス 等の合産素化合物が好ましい。

く、たとえばシリコン、アルミニウム、チタン、タングステン、モリブデン、コバルト、クロムなどの金属、これらの酸化物、壁化物および炭化物、これらの合金、WC-Co系、WC-TiC-Co系、WC-TiC-Co系、Fe系、TiC-Ni系、TiC-Co系、TiC-TiN 系、BaC-Fe系等のサーメット、さらには各種ガラス、セラミックスや樹脂などの中から選ばれた任意のものを用いることができる。

また、請求項3に記載の方法によると、前記簿 膜被形成部材が厚みの一様でないものであった り、起伏や曲面を有する複雑な形状の薄膜被形成 面を備えるものであったりしても、薄膜被形成面 上に、膜厚および膜質の均一なダイヤモンド類様 膜を成膜することができるので、前記簿膜被形成 部材の形状については、特に制限はなく、たとえ ば板状、丸棒状、角棒状、円錐状、角錐状、レン ズ、赤外線透過部材等の特殊形状などの任意の形 状であればよい。

たとえば前記部膜被形成部材がレンズ等の起伏

前記水楽ガスには、特に制限がなく、たとえば石油類のガス化、天然ガス、水性ガスなどの変成、水の世解、鉄と水蒸気との反応、石炭の完全ガス化などにより得られるものを充分に特製したものを用いることができる。

前記原料ガスの合計流量は、適常、1~1,000 SCCN、好ましくは10~500 SCCNである。

また、前記原料ガスに炭素額ガスと水素ガスとの混合ガスを使用する場合の炭素額ガスと水素ガスとの混合比は、通常、前記炭素額ガスと前記水素ガスとの合計流量に対して前記炭素額ガスの流量が 0.1%以上であることが好ましい。なお、この混合比は炭素額ガスの種類によっても異なるので、最適な組合せを適宜に決定すればよい。

混合ガス中の炭素額ガスの茂量が0.1 %よりも少ないと、ダイヤモンド類薄膜が成膜されなかったり、ダイヤモンド類薄膜がたとえ成膜されてもその成膜速度が落しく小さくなったりする。

請求項3に記載の方法において、使用に供される前記薄膜被形成部材の材質には特に制限がな

や曲面を有する複雑な形状の薄膜複形成面を備えるものであると、特に効果的である。

請求項3に記載の方法においては、通常、以下の条件下に反応が進行して、前記薄膜被形成部材における薄膜被形成面に、ダイヤモンド薄膜および/またはダイヤモンド状皮素薄膜が形成される。

すなわち、前記時膜被形成部材における静膜被 形成面の温度は、通常、室温~1,200 ℃、好ましくは容温~1,000 ℃である。

前記の温度が窓温よりも低いと、ダイヤモンド 類様膜の析出条件(温度制御)が困難となる。一 方、1,200 ℃より高くしても、それに見合った効 果は奏されず、エネルギー効率の点で不利とな る。

反応圧力は、通常、10<sup>-e</sup>~10<sup>2</sup> torr、好ましく は10<sup>-e</sup>torr~760torr である。

反応圧力が10<sup>-6</sup>torrよりも低いと、ダイヤモン ド類離膜の成膜速度が遅くなったり、ダイヤモン ド類薄膜が成膜されなくなったりすることがあ δ.

一方、10<sup>3</sup> torrより高くしてもそれに見合った 効果は奏されないことがある。

反応時間は、前記時限被形成部材における静設 被形成面の温度、反応圧力、必要とする膜厚など により相違するので一概に決定することはできな い。したがって、最適時間を適宜に選定すればよ

本発明の方法によると、たとえば静殿被形成部材が厚みの一様でないものであったり、起伏や曲面を有する静殿被形成面を備えるものであったりしても、 静殿被形成面上に膜厚および膜質の均一なダイヤモンド 静殿および/またはダイヤモンド状 静殿が 成殿 したダイヤモンド 類静殿 被覆部材を、良好な再現性の下に、安定に効率良く製造することができる。

このようにして得られるダイヤモンド知時限被 限部材は、たとえばレンズ、赤外銀透過部材等の 光学機器部材、光学記録材料、切削工具や歯科用 工具等の切削工具類、耐摩託性機械部品などに好

この条件で高周被放電方式によるプラズマ処理を 1 時間行なって、薄膜付きガラスレンズを製造した。

反応終了後、得られた薄膜付きガラスレンズを 反応室から取り出して、薄膜についてラマン分光 分析を行なったところ、1,100c~1,700cm<sup>-1</sup> 付近 の位置に非晶質ダイヤモンド状皮楽に起因するブ ロードなピークが認められた。

この難談につき膜厚分布を測定したところ、第 4 図中の〇で示したように±5%以内の分布が得られた。

また、この時段につきヌーブ硬度分布を測定したところ、第5図中のOで示したように±12%以内の分布が得られた。

### (比較例1)

前記実施例 1 において、アルミ製針状電極を結 設してなる関極を備える高周被プラズマ C V D 装 置に代えて、アルミ製平行平板電極からなる関極 を備える高周被プラズマ C V D 装置(第 6 図参 照)を使用したほかは、前記実施例 1 と同様にし 適に利用可能である。

#### [実施例]

次いで、本発明の実施例および比較例を示し、 本発明についてさらに具体的に説明する。

#### (実施例1

第1図に示したように、ガラスレンズ(径 75mm 中、中央部の厚み10mm、周録部の厚み3mm)を聴脱被形成部材として、アルミニウム製針状電極を植設してなる場極を輸える高周被プラズマC V D 製針状電極に数型した。なお、アルミニウム製針状電極は円板型平板電極の中心から5mm間隔の同心円上に等間隔になるように取り付けるとともに、各針状電極の先端とガラスレンズの静膜を形成面との間隔が10cmになるように、各針状電極の取り付け長さを調節した。

次いで、この反応室内に、メタンガスを施量 100sccm の割合で導入し、反応室内の圧力0.1 torr、競膜被形成部材温度100 ℃の条件下に、周 被数13.56MHzの高周被電額の出力を600 Wに設定 した。

て、移設付きガラスレンズを製造した。

反応終了後、得られた薄膜付きガラスレンズを 反応室から取り出して、薄膜についてラマン分光 分析を行なったところ、1.100c~1.700cm<sup>-1</sup> 付近 の位置に非晶質ダイヤモンド状皮素に起因するプ ロードなピークが認められた。

この時限につき膜厚分布を測定したところ、第 4 図中の●で示したように±10%の分布が得られた。

また、この薄膜につき硬度分布を調定したところ、第5 図中の●で示したように±50%の分布が 扱られた。

#### [発明の効果]

(1) 請求項1の発明によると、それぞれの長さの設定が適宜に可能であるとともに、木数の選定が可能な複数の針状電極を結設してなる關極を輸えるので、各針状電極の先端と換極上の薄膜被形成部材における薄膜被形成面との間隔を均一化することが可能になるため、薄膜被形成部材が好み

の一様でないものであったり、 起伏や曲面を有する静膜被形成面を備えるものであったりしても、 静膜被形成部材の形状にかかわらず、 良好な再現 性の下に、 膜厚および膜質の均一性に優れた静膜 を安定に成膜することができる、 という利点を有 する工業的に有用な静膜製造装置を提供すること ができる。

- (2) 請求項2の発明によると、針状電極の取付 け長さを任意に調節することができるので、海膜 被形成部材の形状に応じて、一つの陽極で対応可 能な極めて有用な痔膜製造装置を提供することが できる。
- (3) 請求項3の発明によると、前述の利点を有する請求項1または請求項2に記載の節膜製造装置を使用するので、薄膜被形成部材が複雑な形状のものであっても、股所および度厚の均一性が向上したダイヤモンド薄膜および/またはダイヤモンド状炭素薄膜で複覆された高品質のダイヤモンド類薄膜複覆部材を、良好な再現性の下に効率良く得ることができる、という利点を有する工業的

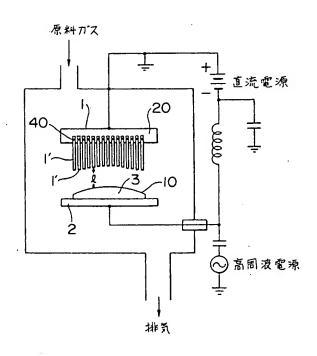
に有用なダイヤモンド類離膜被覆部材の製造方法 を提供することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

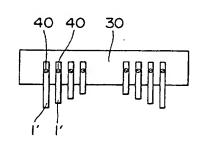
第1図は本発明の様段製造装置の構成例を示す 説明図、第2図は本発明の薄膜製造装置における 関極の一例を示す説明図、第3図は同じく他の一 例を示す説明図、第4図は実施例1および比較例 1で刊られた薄膜における膜厚の分布を示す膜厚 分布図、第5図は同じくヌーブ硬度の分布を示す 硬度分布図、第6図は従来のブラズマCVD装置 の一例を示す説明図である。

> 特許出願人 出光石油化学株式会社 代 理 人 弁理士 福村直側

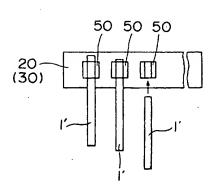
第 1 図

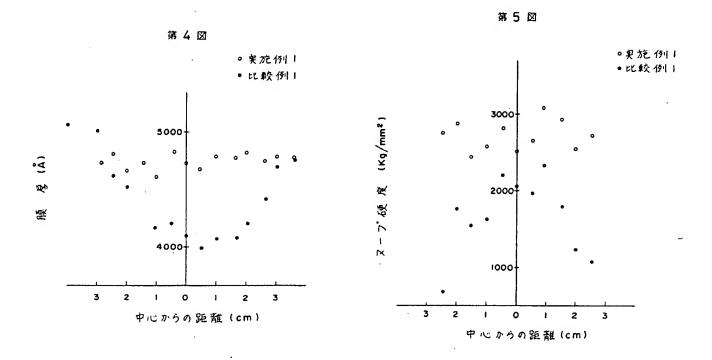


第 2 図



第 3 図





第6図